

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-036425

(43)Date of publication of application : 12.02.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C25D 3/12
C25D 5/48
C25D 7/00
H01M 8/12

(21)Application number : 03-038935

(71)Applicant : TOKYO ELECTRIC POWER CO
INC:THE

(22)Date of filing : 12.02.1991

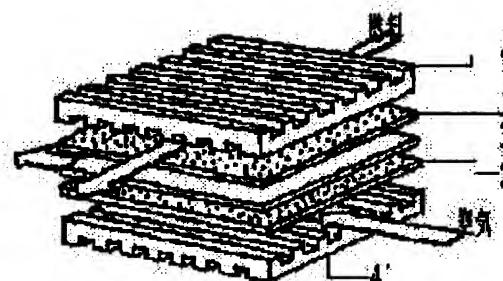
(72)Inventor : UMEMURA FUMIO

(54) ALLOY SEPARATOR FOR SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To economically manufacture a separator having high electric conductivity and durability by forming a separator from a heat resisting alloy material, and providing predetermined plating layers by wet plating on required surfaces of the separator, respectively.

CONSTITUTION: Separators 4, 4' are formed from heat resisting alloy material, and a Ni plating layer and a LaCrO₃ plating layer are provided by wet plating on the respective surfaces opposite to a fuel electrode 1 and an air electrode 2 of the separators 4, 4'. These plating layers prevent the formation of oxidized films on the opposite surfaces to the respective electrodes of the separators, and an alloy separator for solid electrolytic fuel battery economically enhanced in electric conductivity and durability is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The alloy separator for solid oxide fuel cells which constitutes a separator from a heat-resistant alloy, and is characterized by coming to prepare a nickel-plating layer a LaCrO₃ system deposit by wet plating processing again at an air pole side side at the fuel electrode face side of this separator in the separator of the solid oxide fuel cell which comes to have a solid electrolyte, a fuel electrode, an air pole, and a separator.

[Claim 2] The alloy separator for solid oxide fuel cells according to claim 1 characterized by plating layer thickness being 3–30 micrometers.

[Claim 3] The manufacture approach of the alloy separator for solid oxide fuel cells characterized by oxidizing the LaCr system deposit which constituted the separator from a heat-resistant alloy, prepared the nickel-plating layer in the fuel electrode face side of this separator with wet plating in the manufacture approach of the separator of the solid oxide fuel cell which comes to have a solid electrolyte, a fuel electrode, an air pole, and a separator, and carried out electrocrystallization to the air pole side side with the wet method, preparing a LaCrO₃ system deposit, and manufacturing a separator.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to a solid oxide fuel cell especially the improved alloy separator for solid oxide fuel cells, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] By making the gas which is easy to oxidize like hydrogen, and the gas which has oxidizing power like oxygen react through an electrochemical reaction process from before, the various fuel cells which obtained direct current power are developed, and there is a solid oxide fuel cell (Solid Oxide Fuel Cell) using the solid electrolyte which shows ionicity electric conduction to one of them. This cell does not need expensive precious metal catalysts, such as platinum, but its energy conversion efficiency is high and it has the profitableness of also being able to use low quality fuels, such as coalification gas. Moreover, this cell has the advantage of there being no disadvantageous point of treating a liquid electrolyte like other phosphoric-acid electrolyte mold fuel cells or a melting carbonate mold fuel cell since it is constituted only in solid form, and being able to use this waste heat, since it is the high operating temperature which is 800–1000 degrees C.

[0003] As there are a monotonous mold and a cylindrical thing in this solid oxide fuel cell, for example, the cell shows the configuration of the solid oxide fuel cell of a monotonous mold to drawing 1, pinch the solid electrolyte (for example, ZrO₂) plate 3 by the fuel electrode 1 and air pole 2 of a pair, and it comes to pinch these by many separators 4 with a long slot of a pair, and 4' further, and it connects with a serial, and these cells are used as a set cell, and make supply of practical power possible. And the laminating of each [these] unit cell is carried out through the conductive separator 4 which combines the electric connect function for the above-mentioned series connection, and the function which forms the supply path of the reactant gas (fuel gas and air) to each electrode plate between unit cells.

[0004] Generally, electrolyte plates 3 are sintered compacts, such as electrolytic fully stabilized zirconia, it consists of a nickel porosity sintered compact, and an air pole (cathode) 2 makes a perovskite oxide sintered compact a subject, and the hydrogen which is a fuel is introduced between a fuel electrode 1 and a separator 4, and oxygen, air, etc. are introduced between an air pole 2 and separator 4', and electromotive force generates a fuel electrode (anode) 1 by the following reaction.

Air pole (reaction in an electrolyte interface): O₂+4e⁻→2O⁻ Fuel electrode (reaction in an electrolyte interface): 2H₂+2O⁻ →2H₂O+4e⁻

[0005] A separator 4 and 4' usually consist of a ceramic or a heat-resistant alloy, intersect perpendicularly mutually, it is prepared, the path of this separator 4, the fuel which becomes the opposed face of 4' from many long slots, or air is formed, and splitting supply of a fuel or the air is carried out at them. As the quality of the material of a separator 4 and 4', use of heat-resistant alloys, such as for example, the LaCrO₃ system ceramic of LaCrO₃, the Mg addition LaCrO₃, and Sr addition LaCrO₃ grade or a Fe-Cr system, a Fe-Cr-nickel system, a nickel-Cr system, a nickel-Cr-Mo system, a Fe-aluminum system, and a Fe-Cr-aluminum system, is tried.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is required that right electrical-and-electric-equipment conductivity should be required, and mixing with air and fuel gas should be prevented from the need that the above-mentioned separator is equipped with the function which forms the fuel for a connect function electric between unit cells like the above-mentioned and each electrode plate and the supply path of air. However, since said heat-resistant-alloy separator is used at the elevated temperature near 1000 degree C, in an air pole side, both oxide film (Cr 2O₃, aluminum2O₃, SiO₂ grade) which makes an alloy element a subject with the oxide which makes mother metals (iron, nickel, etc.) a subject is formed. Moreover, the film of the oxide (Cr 2O₃, aluminum2O₃, SiO₂ grade) which makes an alloy element a subject is formed in a fuel side. As a result, electric conductivity will fall and the electric connect function between unit cells will be spoiled. Moreover, in an air pole side, since a thick coat is formed, a cel (an air pole / electrolyte / fuel electrode) will be destroyed.

[0007] Then, although performing coating of LaCrO₃ system, LaMnO₃ system, and LaCoO₃ system was examined by the spraying process, the slurry coating method, etc. in order to prevent formation of these film and to avoid the fall of electric conductivity, by these approaches, formation of the precise film is difficult and was seldom useful to antioxidizing of a separator.

[0008]

[Means for Solving the Problem] It found out that it was useful to a separator at antioxidizing of a separator by carrying out wet plating of a metal or a metallic oxide of a certain kind, and the fall of an electric connect function could also be prevented as a result of research that this invention person should prevent the fall of the electric connect function of the above-mentioned separator. Namely, this invention is set to the separator of a solid oxide fuel cell which consists of a solid electrolyte, a fuel electrode, an air pole, and a separator. A separator 4 and 4' are constituted from a heat-resistant alloy. To the 1st page side of the fuel electrode of this separator nickel-plating layer 4a Moreover, the alloy separator for solid oxide fuel cells characterized by coming to prepare LaCrO₃ system deposit 4b in the 2nd page side of an air pole by applying a wet method and a solid electrolyte and a fuel electrode, and an air pole, And it sets to the manufacture approach of the separator of the solid oxide fuel cell which comes to have a separator. Constitute a separator from a heat-resistant alloy, and a nickel-plating layer is prepared in the fuel electrode face side of this separator with wet plating. Moreover, it is the manufacture approach of the alloy separator for solid oxide fuel cells characterized by oxidizing the LaCr system deposit which carried out electrocrystallization to the air pole side side with the wet method, preparing a LaCrO₃ system deposit, and manufacturing a separator.

[0009] In this invention, a Fe-Cr system, a Fe-Cr-nickel system, a nickel-Cr system, a nickel-Cr-Mo system, a Fe-aluminum system, or a Fe-Cr-aluminum system is mentioned as a heat-resistant alloy. As a deposit, the reason for having given nickel deposit 4a to the 1st page side of a fuel electrode The reason for being because a heat-resistant-alloy element oxidizing and the high resistance coat of Cr 2O₃ or aluminum2O₃ grade not being formed, and having made three layer 4of LaCrO(s) b form in the 2nd page side of an air pole It is because electrical conductivity is good, and is excellent also in oxidation resistance and, as for LaCr 2O₃, prevents formation of the high resistance coat of Cr 2O₃ or aluminum2O₃ grade.

[0010] In above-mentioned this invention, plating layer thickness has desirable 3-30 micrometers, and the plating forms nickel plating in a fuel electrode side by the wet electroplating method. Moreover, after three layer of LaCrO(s) by the side of an air pole perform LaCr plating, they can be formed by performing real operation oxidation treatment. When the effectiveness of antioxidizing is thin when plating layer thickness is thinner than 3 micrometers, and 30 micrometers is exceeded, electric resistance will increase. Therefore, thickness is 3-30 micrometers and can fully prevent the fall of an electric connect function.

[0011] In addition, a right result is obtained even if it performs cobalt plating instead of the above-mentioned nickel plating. As LaCrO₃ system, La0.9Mg0.1CrO₃ besides LaCrO₃ and La0.9Sr0.1CrO₃ grade are desirable, and can form with wet plating similarly.

[0012] As cross-section structure of a separator, whenever it is shown, for example in (A) of drawing 2 , it comes. It comes, whenever it illustrates each **** by the side of a fuel electrode

face and an air pole side to (B) of one apparatus which it comes to prepare in a front flesh side, and drawing 2. Two assembled dies constituted from a trichotomy mold which pinched the heat-resistant alloy to sandwiches, fuel electrode face side sheet metal further shown in drawing 2 (C), and air pole side side sheet metal are mentioned in the middle of fuel electrode flank material and air pole flank material. In addition, in 4in drawing a, nickel deposit and 4b express LaCrO₃ deposit.

[0013]

[Example] An example explains this invention below at a detail. As an alloy separator, the nickel-Cr-Mo alloy was used, nickel layer was covered to the field by the side of a fuel electrode, and three layer of LaCrO(s) were covered to the field by the side of an air pole. Using the nickel-sulfate (NiSO₄·6H₂O) bath, nickel layer is the current density of 2 – 10 A/dm², and carried out electrocrystallization to 20–30 micrometers in thickness. After three layer of LaCrO(s) are constant potential (-2.0V – -1.5VvsSCE) electrocrystallization and they formed the coat with a thickness [of the La/Cr mole ratio 1] of several micrometers using the [(NH₄)₂Cr₂O₇+La(NO₃)₃] bath, they were set to three layer of LaCrO(s) by oxidation treatment in [of 700 degrees C – 1000 degrees C] air.

[0014] In this way, aging of the output characteristics when using the obtained alloy separator for a solid oxide fuel cell was shown in drawing 3. Moreover, aging of the output characteristics when using the alloy separator which has not prepared the deposit was also shown in this drawing. Seen from this drawing, it turns out that there is few extent of the degradation according [the way in the case of the alloy separator which carried out plating processing of this example] to long duration operation as compared with the case where the alloy separator which has not plated is used. When the alloy separator after operation was observed, although the separator in which the example carried out plating processing was seldom changing, the thick oxide film was formed in the non-processed thing. Formation of an oxide film is controlled and the reason with little degradation of the plating processing material of an example is because there were few increments in electric resistance.

[0015]

[Effect of the Invention] As above-mentioned, the alloy separator of this invention does not have the fall of an electric connect function at low cost, and the solid oxide fuel cell which has this separator serves as a gadget without the degradation by continuous duty.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-36425

(43) 公開日 平成5年(1993)2月12日

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

F I

H01M 8/02	B 9062-4K
C25D 3/12	8414-4K
5/48	6919-4K
7/00	G 6919-4K
H01M 8/12	9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数3 (全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-38935

(71) 出願人 000003687

東京電力株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

(22) 出願日 平成3年(1991)2月12日

(72) 発明者 梅村 文夫

東京都調布市西つつじヶ丘二丁目4番1号

東京電力株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 村田 幸雄

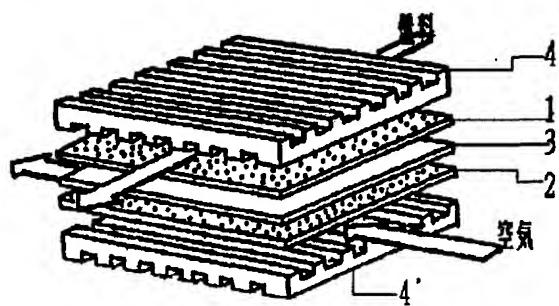
(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池用合金セパレータ及びその製造

方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、電気伝導性及び耐久性の優れた固体電解質型燃料電池用合金セパレータを低コストで供給する。

【構成】 固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池に使用される合金セパレータにおいて、セパレータを耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極面側にはNiメッキ層を、また空気極面側にはLaCrO₃層を湿式メッキ法を用いて設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池のセパレータにおいて、セパレータを耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極面側にはニッケルメッキ層を、また空気極面側にはLaCrO_x系メッキ層を湿式メッキ処理で設けてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セパレータ。

【請求項2】 メッキ層の厚さが3~30μmであることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池用合金セパレータ。

【請求項3】 固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータを耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極面側に湿式メッキ法でニッケルメッキ層を設け、また空気極面側には湿式法で電析させたLaCrO_x系メッキ層を酸化処理してLaCrO_x系メッキ層を設けてセパレータを製造することを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解質型燃料電池、特に改善された固体電解質型燃料電池用合金セパレータ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、水素のように酸化され易いガスと、酸素のように酸化力のあるガスとを電気化学的反応プロセスを経て反応させることにより、直流電力を得るようにした各種燃料電池が開発されており、そのうちの一つにイオン性電気伝導を示す固体電解質を用いる固体電解質型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell) がある。該電池は、白金等の高価な貴金属触媒を必要とせず、エネルギー変換効率が高く、石炭化ガス等の低質燃料も使用できるなどの有利性がある。また、該電池は固体のみで構成されているため、他のリン酸解質型燃料電池や熔融炭酸塩型燃料電池のように液体電解質を扱う不利点がなく、かつ800~1000°Cの高い作動温度であるためこの廃熱を利用できるなどの利点がある。

【0003】 該固体電解質型燃料電池には、平板型や円筒型のものがあり、例えば平板型の固体電解質型燃料電池の構成は、その単電池が図1に示すごとく、固体電解質（例えばZrO₂）板3を一対の燃料極1と空気極2で挟持し、更にこれらを一対の多数の長溝付きセパレータ4、4'で挟持してなり、そしてこれら単電池は直列に接続されて集合電池とされ、実用的な電力の供給を可能化する。そしてこれら各単位電池は、単位電池間で上記直列接続のための電気的な接続機能と各電極板への反応ガス（燃料ガス及び空気）の供給通路を形成する機

能とを兼ね備えた導電性のセパレータ4を介して積層されている。

【0004】 一般に、電解質板3は電解質の安定化ジルコニア等の焼結体であり、燃料極（アノード）1はニッケル多孔質焼結体よりなり、空気極（カソード）2はペロブスカイト酸化物焼結体を主体とするものであって、燃料極1とセパレータ4との間に燃料である水素が導入され、また空気極2とセパレータ4'との間に酸素、空気等が導入され、下記反応により、起電力が生成する。
空気極（電解質界面での反応）：O₂ + 4 e → 2 O⁻²
燃料極（電解質界面での反応）：2 H₂ + 2 O⁻² → 2 H₂O + 4 e

【0005】 セパレータ4、4'は通常、セラミックあるいは耐熱合金で構成され、互いに直交して設けられ、該セパレータ4、4'の対向面には多数の長溝からなる燃料又は空気の通路が形成され、それらに燃料又は空気が分流供給される。セパレータ4、4'の材質としては、LaCrO_x、Mg添加LaCrO_x、Sr添加LaCrO_x等のLaCrO_x系セラミックあるいは例えば、

Fe-Cr系、Fe-Cr-Ni系、Ni-Cr系、Ni-Cr-Mo系、Fe-Al系、Fe-Cr-Al系等の耐熱合金の使用が試みられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記セパレータは、前述のごとく単位電池間で電気的な接続機能と各電極板への燃料及び空気の供給通路を形成する機能を備える必要から、良電気電導性が要求され、また空気と燃料ガスとの混合を阻止することが要求されている。しかしながら、前記耐熱合金セパレータは、1000°C付近の高温で使用されるため、空気極側では母金属（鉄、ニッケル等）を主体とする酸化物と共に合金元素を主体とする酸化物膜（Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂等）の両方が形成される。また燃料側には合金元素を主体とする酸化物（Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂等）の膜が形成される。その結果電気電導性が低下し、単位電池間の電気的な接続機能が損なわれてしまう。また、空気極側では厚い皮膜が形成されるためにセル（空気極/電解質/燃料極）を破壊してしまう。

【0007】 そこで、これら膜の形成を阻止して電気電導性の低下を回避するため、溶射法やスラリーコーティング法等により、LaCrO_x系、LaMnO_x系、LaCoO_x系のコーティングを施すことが検討されたが、これらの方法では緻密な膜の形成が困難であり、セパレータの酸化防止にはあまり役立たなかった。

【0008】 【課題を解決するための手段】 本発明者は上記セパレータの電気的な接続機能の低下を阻止すべく、研究の結果、セパレータにある種の金属又は金属酸化物を湿式メッキすることにより、セパレータの酸化防止に役立ち、かつ電気的な接続機能の低下も阻止できることを見いだ

した。すなわち本発明は、固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータからなる固体電解質型燃料電池のセパレータにおいて、セパレータ4, 4'を耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極1面側にはニッケルメッキ層4aを、また空気極2面側にはLaCrO₃系メッキ層4bを湿式法を適用することにより設けてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セパレータ、及び固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータを耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極面側に湿式メッキ法でニッケルメッキ層を設け、また空気極面側には湿式法で電析させたLaCr₃系メッキ層を酸化処理してLaCrO₃系メッキ層を設けてセパレータを製造することを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セパレータの製造方法である。

【0009】本発明において、耐熱合金としては、Fe-Cr系、Fe-Cr-Ni系、Ni-Cr系、Ni-Cr-Mo系、Fe-Al系又はFe-Cr-Al系等が挙げられる。メッキ層として、燃料極1面側にNiメッキ層4aを施した理由は、耐熱合金元素が酸化され、Cr₂O₃やAl₂O₃等の高抵抗皮膜が形成されないようにするためであり、また空気極2面側にLaCrO₃層4bを形成させた理由は、LaCr₂O₃は電気伝導性が良好で、かつ耐酸化性にも優れ、Cr₂O₃やAl₂O₃等の高抵抗皮膜の形成を防止するからである。

【0010】上記本発明において、メッキ層の厚さは3~30μmが好ましく、そのメッキ法は湿式電気メッキ法により燃料極側にはニッケルメッキを形成する。また空気極側のLaCrO₃層はLaCr₂O₃を施した後に実運転酸化処理を行うことにより形成することができる。メッキ層の厚さが3μmより薄いと、酸化防止の効果が薄く、また30μmを越えると電気抵抗が増大することになる。よって厚さは3~30μmで、電気的な接続機能の低下を充分に阻止することができる。

【0011】なお、上記ニッケルメッキの代わりにコバルトメッキを施しても良結果が得られる。LaCrO₃系としては、LaCrO₃のほか、La_{0.8}Mg_{0.1}CrO₃、La_{0.8}Sr_{0.1}CrO₃等が好ましく、同様に湿式メッキ法で形成できる。

【0012】セパレータの断面構造としては、例えば図2の(A)に示すごとき、燃料極面側と空気極面側の各長溝を表裏に設けてなる一体型、また図2の(B)に図示するごとき、燃料極側部材と空気極側部材の中間に耐熱合金をサンドウィッチに挟持した3分割型、さらに図2(C)に示す燃料極面側薄板と、空気極面側薄板とで構成する2分割型等が挙げられる。なお、図中4aはN

i メッキ層、4bはLaCrO₃メッキ層を表す。

【0013】

【実施例】以下に本発明を実施例によって詳細に説明する。合金セパレータとして、Ni-Cr-Mo合金を使用し、燃料極側の面にNi層を、空気極側の面にLaCrO₃層を被覆した。Ni層は、硫酸ニッケル(NiSO₄·6H₂O)浴を用い、2~10A/dm²の電流密度で、厚さ20~30μmに電析させた。LaCrO₃層は[(NH₄)₂Cr₂O₇+La(NO₃)₃]浴を用い、定電位(-2.0V~-1.5V vs SCE)電析で、La/Crモル比1の数μmの厚さの皮膜を形成した後、700℃~1000℃の空気中酸化処理でLaCrO₃層にした。

【0014】こうして得られた合金セパレータを固体電解質型燃料電池に使用したときの出力特性の経時変化を図3に示した。また同図にはメッキ層を設けていない合金セパレータを使用したときの出力特性の経時変化も示した。同図からみて、メッキを施していない合金セパレータを使用した場合に比較して、本実施例のメッキ処理をした合金セパレータの場合のほうが、長時間運転による性能低下の程度が少ないことが解る。運転後の合金セパレータを観察すると、実施例のメッキ処理したセパレータはあまり変化していないが、無処理のものには厚い酸化皮膜が形成されていた。実施例のメッキ処理材の性能低下が少ない理由は、酸化膜の形成が抑制され、電気抵抗の増加が少なかったためである。

【0015】

【発明の効果】上述のとおり、本発明の合金セパレータは低コストで電気的な接続機能の低下のないものであり、該セパレータを有する固体電解質型燃料電池は連続使用による性能低下のない優れものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】固体電解質型燃料電池の単電池の分解斜視説明図。

【図2】本発明実施例の平板型固体電解質型燃料電池の各種セパレータの断面構造図。

【図3】実施例の合金セパレータ及びメッキ処理を施していない合金セパレータを固体電解質型燃料電池に使用したときの出力特性の経時変化を示すグラフ図。

【符号の説明】

1: 燃料極,

2: 空気極,

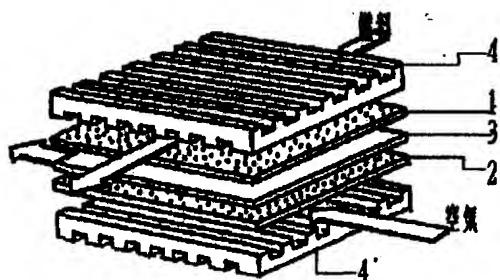
3: 固体電解質板,

4, 4': セパレータ,

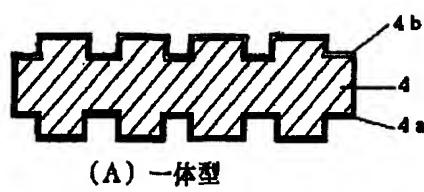
4a: Ni メッキ層,

4b: LaCrO₃ メッキ層

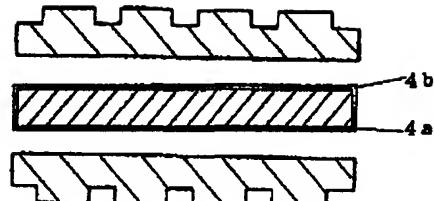
【図1】



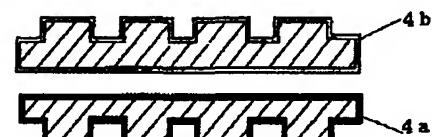
【図2】



(A) 一体型



(B) 3分割型



(C) 2分割型

【図3】

